

Rec'd PCT

03 DEC 2004
PCT/JP 03/07043

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月 7日

出 願 番 号
Application Number: 特願 2002-167507

[ST.10/C]: [JP 2002-167507]

出 願 人
Applicant(s): 伊藤忠商事株式会社

REC'D 18 JUL 2003

WIPO PCT

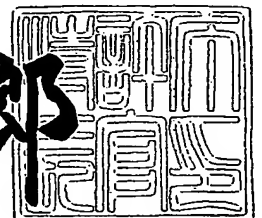
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 7月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053009

【書類名】 特許願

【整理番号】 020-527

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 集電構造、電極構造、二次電池、及びキャパシタ

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区北青山 2 - 5 - 1 シーアイテクノセールス株式会社内

 【氏名】 清水達夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区北青山 2 - 5 - 1 シーアイテクノセールス株式会社内

 【氏名】 橋本善三

【特許出願人】

 【識別番号】 000000147

 【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100082418

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山口朔生

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099450

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河西祐一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114867

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 横山正治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033569

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0206496

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 集電構造、電極構造、二次電池、及びキャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電材と、

電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する集電層とを備え、

集電材の面上に集電層を配置していることを特徴とする、集電構造。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の集電構造において、

アンカー物質を有するアンカー層を備え、

アンカー物質が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層とを多層に配置していることを特徴とする、集電構造。

【請求項 3】

集電材と、

導電助剤を有する集電層と、

ヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有するアンカー層を備え、

導電材結合電極活物質が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層とを多層に配置していることを特徴とする、集電構造。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 に記載の集電構造において、集電材は、表面に凹部を有することを特徴とする、集電構造。

【請求項 5】

集電材と、
電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する電極層とを備え、
集電材の面上に電極層を配置していることを特徴とする、電極構造。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電極構造において、
導電助剤を有する集電層を備え、
集電材の面上に集電層と、集電層の面上に電極層とを多層に配置していることを特徴とする、電極構造。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の電極構造において、
導電助剤を有する集電層と、
導電助剤とアンカー物質を有するアンカー層を備え、
アンカー物質が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層と、アンカー層の面上に電極層とを多層に配置していることを特徴とする、電極構造。

【請求項 8】 請求項 5 に記載の電極構造において、集電材は、表面に凹部を有することを特徴とする、電極構造。

【請求項 9】

電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する電極層を集電材の面上に有する電極構造と、集電材を有する電極構造とからなる一対の電極構造を具備し、
一対の電極構造との間に電解物質を有することを特徴とする、二次電池。

【請求項 1 0】

電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する電極層を集電材の面上に有する電極構造と、集電材を有する電極構造とからなる一対の電極構造を具備し、

一対の電極構造との間に電解物質を有することを特徴とする、キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、電池やキャパシタなどの電気部品の集電構造、電極構造、電池、及びキャパシタ（コンデンサ）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、非水系電解質の二次電池は、化学電池であり、充放電などに際して集電材から印加される電流が正電極層の正極材に伝わり、正電極層の正極材が反応してイオンが放出され、負電極層に吸着される。逆に、放電時には、負電極層に吸着したイオンが放出されて正電極層に戻る。この反応時間が充放電速度を律速すると一般に考えられていた。

【0003】

また、二次電池において、電極活物質と導電助剤とバインダの混合物を集電材表面に塗布し、バインダの接着力により集電材の表面に電極活物質と導電助剤を接着して電極構造を製造していた。そこで、電極構造の導電性を高めるために導電助剤を多く入れると、バインダの量が多くなり、結局、電極構造の抵抗を増大させる結果になった。

【0004】

また、バインダを用いずに、電極活物質に導電材を蒸着、スパッタなどで被着し、それによる表面被覆率を40%～80%にする点が記載されている（特開2000-58063号公報参照）。しかし、電極活物質の表面を40%～80%も被覆すると、電極活物質の特性や機能を十分に引き出すことができるか疑問で

ある。即ち、 LiCoO_2 などの電極活物質によるイオンの放出と吸引を被膜が妨げ、電極活物質面への蒸着、スパッタによる皮膜が、電極活物質の反応場所を塞いでいるとも考えられる。また、皮膜は、電極活物質表面から突出していないので、電極活物質間の導電性を高めることが難しいと考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

<イ>本発明は、電極活物質間の導電性を高めることにある。

<ロ>また、本発明は、電極活物質と導電助剤間の導電性を高めることにある。

<ハ>また、本発明は、電極活物質と集電材間の導電性を高めることにある。

<ニ>また、本発明は、性能の良い電池やキャパシタを提供することにあり。

【0006】

【問題を解決するための手段】

本発明者は、ヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を製造することができ、それによって、電池やキャパシタなどの電気部品の電極構造の導電性を高められると考えた。このヒゲ状等の導電材を電極活物質の周囲に結合することで、隣接する電極活物質間の導電性を高め、また、電極活物質と集電材間の導電性を高めることができる。また、電極活物質とのヒゲ状等の結合により電極活物質を皮膜で被覆することがないので、イオンの放出と吸引が容易に行われ、電極活物質の特性や機能を十分に引き出すことができると考えた。

【0007】

本発明は、また、集電材と、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する集電層とを備え、集電材の面上に集電層を配置していることを特徴とする、集電構造にある。

本発明は、また、前記集電構造において、アンカー物質を有するアンカー層を備え、アンカー物質が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層とを多層に配置していることを特徴とする、集電構造にある。

本発明は、また、集電材と、導電助剤を有する集電層と、ヒゲ状等の導電材が

結合している導電材結合電極活物質を有するアンカー層を備え、導電材結合電極活物質が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層とを多層に配置していることを特徴とする、集電構造にある。

本発明は、また、前記集電構造において、集電材は、表面に凹部を有することを特徴とする、集電構造にある。

本発明は、また、集電材と、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する電極層とを備え、電材の面上に電極層を配置していることを特徴とする、電極構造にある。

本発明は、また、前記電極構造において、導電助剤を有する集電層を備え、集電材の面上に集電層と、集電層の面上に電極層とを多層に配置していることを特徴とする、電極構造にある。

本発明は、また、前記電極構造において、導電助剤を有する集電層と、導電助剤とアンカー物質を有するアンカー層を備え、アンカー物質が集電層に食い込み、集電材の面上に集電層と、集電層の面上にアンカー層と、アンカー層の面上に電極層とを多層に配置していることを特徴とする、電極構造にある。

本発明は、また、前記電極構造において、集電材は、表面に凹部を有することを特徴とする、電極構造にある。

本発明は、また、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する電極層を集電材の面上に有する電極構造と、集電材を有する電極構造とからなる一対の電極構造を具備し、一対の電極構造との間に電解物質を有することを特徴とする、二次電池にある。

本発明は、また、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質を有する電極層を集電材の面上に有する電極構造と、集電材を有する電極構造とからなる一対の電極構造を具備し、一対の電極構造との間に電解物質を有することを特徴とする、キャパシタにある。

【 0 0 0 8 】

又は、本発明は、電極活物質に導電材を点様で結合し、又は、電極活物質にヒゲ状等の導電材を結合し、又は、電極活物質に導電材をバインダを用いないで結合することにある。

そのために、本発明は、また、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材を結合することにある。このヒゲ状等の導電材を多数、電極活物質の周囲に結合することで、隣接する電極活物質間の導電性を高め、また、ヒゲ状等の結合により電極活物質を皮膜で被覆することがないので、イオンの放出と吸引が容易に行われ、電極活物質の特性や機能を十分に引き出すことができると考えられる。

そこで、本発明は、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質にある。

また、本発明は、電極活物質の周囲にヒゲ状等の炭素材が結合している導電材結合電極活物質にある。

また、本発明は、電極活物質と導電材間に衝撃力を付与し、電極活物質の周囲にヒゲ状等の導電材が結合している導電材結合電極活物質の製造方法にある。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【 0 0 1 0 】

<イ>電池やキャパシタなどの電気部品の電極

電池やキャパシタ（電気二重層キャパシタ、電気二重層コンデンサ）の電極は、イオンとの間で電気の受け渡しができるもの、又はイオンを引きつけることができるものである。そのため、電極は、例えば図1のように、集電材3の面上にイオンの受け渡しができる電極層11を形成した電極構造1とする。電極構造1は、図1（A）のように集電材3の面上に電極層11を形成したもの、図1（B）のように集電材3の面上に集電層21を形成し、その上に電極層11を形成したもの、又は、図1（C）のように集電材3の面上に集電層21を形成し、その上にアンカー層22を形成し、更に、アンカー層22の上に電極層11を形成したものがあ。なお、面上とは、その面に直接接していても、又は、面との間に他の層を介して配置しても良い。

【 0 0 1 1 】

電池の正電極構造12の電極層は、 LiCoO_2 などの電極活物質が使用され

、負電極構造 13 の場合、グラファイトやハードカーボンなどの電極活物質が使用される。また、キャパシタの正電極構造の電極層と負電極構造の電極層は、リチウムなどのイオンを多量に付着できる高表面積の電極活物質が使用される。

【0012】

電池 4 又はキャパシタは、例えば、図 2 のように、正電極構造 12 と負電極構造 13 をセパレータ 42 を介在して対向して配置し、その間に電解液などの電解物質 41 を配置することにより構成される。

【0013】

<ロ>電極活物質

電極活物質 14 は、イオンを授受するものであり、例えば、リチウム電池の場合、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などリチウム活物質がある。負極活物質としては、カーボン系材料、リチウム金属など金属がある。

【0014】

キャパシタの電極活物質 14 としては、高表面積材料が使用できる。特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、溶融 KOH 賦活処理法などにより賦活化した活性炭素が好適である。活性炭素としては、例えば、やしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。中でも、大きな静電容量を実現する上でフェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

【0015】

<ハ>導電助剤

導電助剤 23 は、導電性が高く、電極構造 1 の導電率を高めるものである。導電助剤 23 は、集電層 21 で使用される場合、アンカー物質 15 の径より小さく、アンカー物質 15 の周囲に付着し易いものがよい。導電助剤 23 がアルミニウムの不働態皮膜に接する場合、導電助剤 23 は、炭素物質が好ましく、炭素物質

が不働態皮膜に付着している個所で不働態皮膜の伝導率が高まると考えられる。導電助剤 23 は、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、天然黒鉛、人造黒鉛、V G C F やカーボンナノチューブなどの炭素繊維などが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

【0016】

＜ニ＞導電材結合電極活物質

導電材結合電極活物質 141 は、導電材が電極活物質 14 に結合したものである。この結合とは、バインダを使用することなく、導電材と電極活物質との間で電子の移動が容易にでき、物理的にも電氣的にも接続した状態であり、イオンの放出と吸引などの出入りが容易にできるなど電極活物質の特性や機能を発揮できる状態を言う。導電材は、電極活物質の周囲にヒゲ状等で結合している。ヒゲ状等とは、綿状、カビ状、ヒゲ状、線状、糸状などの細い線からなっている状態をいう。導電材結合電極活物質 141 は、このように、ヒゲ状等のような細く短い導電性の線が電極活物質 14 の周囲に点様で結合している。ここで、点様とは、1 点に限らず、複数の点からなっていてよく、電極活物質のイオンの放出や吸引を実質的に制限することがないように面状に覆わない状態を言う。導電材結合電極活物質 141 は、電池やキャパシタ（コンデンサ）などの電気部品に使用できる。

【0017】

＜ホ＞集電材

集電材 3 は、導電性が極めて高い材料が使用される。正電極の集電材 3 として、一般的には、アルミニウム箔が使用され、負電極の集電材 3 として、例えば銅箔や金属（Li 電池の場合、Li 金属）が使用される。一对の電極構造 1 の少なくとも一方の集電材 3 の表面に凹部を形成すると良い。これにより、集電材 3 と接する層、例えば電極層 11 や集電層 21 との界面面積を増大し、接触電気抵抗

を低減することができる。また、凹部により集電材 3 と接する層との密着性、付着性を高め、集電材 3 と接する集電層 2 1 また電極層 1 1 を強固に固着することができる。集電材 3 の凹部は、表面粗さの基準による中心線平均粗 $R_a = 0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 程度とする。

【0018】

アルミ箔は、電極を製造する段階では、表面に酸化皮膜が自然に形成されている。電池やキャパシタとして組み立てられ、電解液を注入し電流が流れると、その表面に不働態皮膜が生成することもある。不働態皮膜は、電解液による集電材 3 の腐食を防止することができ、及び、集電材 3 の耐食性の向上を得ることができる。一方、不働態皮膜は、絶縁性を有しているので、電極の電流を制限することになるが、不働態皮膜に炭素粒子を接することにより、炭素粒子が接している付近の不働態皮膜に点欠陥が生じ、導電性が高まると考えられる。そこで、集電材 3 の凹部による界面面積の増大と、導電助剤が凹部より小さく、凹部内に入ることにより、凹部の界面付近に導電助剤が多量に接触することにより、集電材の界面に点欠陥が多数発生し、抵抗を低減することができる。

【0019】

集電材 3 は、片面上に電極層 1 1 を形成しても、又は両面上に電極層 1 1 を形成しても良い。片面にするか両面にするかは、電池やキャパシタの電気機器において電極構造 1 をどのように使用するかによって決まるものである。

【0020】

<へ>集電構造

集電構造 2 は、集電材 3 に集電層 2 1 が形成され、集電材 3 の界面の電気抵抗を減らすものであり、電池やキャパシタの電極構造 1 に使用される。集電層 2 1 は、導電助剤 2 3 とバインダを有し、例えば図 1 (B) に示すように、集電材 3 の面に導電助剤 2 3 を被着して形成され、例えば数ミクロン程度の厚さに薄く形成すると良い。集電層 3 には、更に、アンカー物質 1 5 を加えても良い。

【0021】

アンカー物質 1 5 を加える場合、集電材 3 にアンカー物質 1 5 の一部を強い押

圧力で強く固着する。導電助剤 23 を集電材 3 の表面付近に強固に固着すると良い。アルミニウムの集電材 3 の表面にアンカー物質 15 を固着することと、バインダの接着力を利用して、アンカー物質 15 を集電材 3 に強固に固着する。導電助剤 23 は、アンカー物質 15 の周囲にも付着させ、アンカー物質 15 と共に集電材 3 の表面付近に固定することができる。また、導電助剤 23 は、集電材 3 の表面により接近させることができる。この集電層 21 の形成により、集電材 3 の界面における点欠陥を増大し、結果的に電気抵抗を低減できる。集電層は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、特に $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ が好ましい。

【0022】

例えば図 1 (C) の集電構造のように、集電材 3 に導電助剤 23 とバインダからなる集電層を付着する。次に、集電層 21 の上にアンカー物質 15 と導電助剤 23 とバインダとからなる第 2 層を付着してアンカー層 22 とする。この際、強い押圧力（例えば転圧力）でアンカー物質 15 を集電層 21 又は集電材 3 に固着させる。このように、集電層 21 とアンカー層 22 の 2 層にすることにより、より導電助剤 23 を集電材 3 に高密度に接近して固定することができる。アンカー層は、 $2\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ が好ましく、特に $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましい。なお、図 1 (C) の集電材 3 は、凹部 32 を有するものを使用した例を示している。また、図 1 (A) ～図 1 (B) でも、凹部 32 を有する集電材 3 を使用してもよい。

【0023】

<ト>アンカー物質

アンカー物質 15 は、集電材 3 の表面に掛止する、即ち表面に強固に固着されるものであり、例えば、強い押圧力で集電材 3 の表面に固着し、バインダの接着力を利用して強固に固着される。アンカー物質 15 は、表面に導電助剤 23 が付着しやすいものがよい。そのためには、例えば表面に凹凸部があり、導電助剤 23 より大きいものが好ましい。アンカー物質 15 は、導電物質や電極活物質 14、導電材結合電極活物質 141 が好ましい。導電物質は、アンカーの機能と共に、集電材界面との導電性を高めることができる。また、電極活物質 14 は、アン

カーの機能と共に、イオンの交換ができる電極層 11 の役割もすることができる。アンカー物質 15 は、付着した導電助剤 23 と共に、集電材 3 の表面に食い込むことにより、集電材表面の酸化皮膜などの皮膜を破り、集電材の金属部分と直接接触すると考えられる。アンカー物質 15 は、アンカー機能を生ずればよく、好ましくは、粒径が $0.5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の単粒又はぶどうの房のような房状結合粒を使用できる。

【0024】

<チ>電極層

電極層 11 は、導電材結合電極活物質 141 と導電助剤 23 とバインダを有するものであり、電解物質 41 との間でイオンのやり取りをする。電極層 11 は、集電材 3、集電層 21、また、アンカー層 22 の面上に形成される。電極層 11 は、導電助剤 23 とバインダを少なくするとよい。電極層 11 は、正電極活物質 12 又は負電極活物質 13 の少なくとも一方に、導電材結合電極活物質 141 を使用する。電極層は、 $10\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ が好ましく、特に $50\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ が好ましい。

【0025】

<リ>バインダ

バインダは、集電材 3 の面上に集電層 21、電極層 11、電極活物質 14、導電助剤 23 などを付着するものである。例えば、PVDFなどが使用される。

【0026】

<ヌ>電解物質

電解物質 41 は、液状、ゲル状、又は固体状などで、イオンが正電極構造 12 と負電極構造 13 との間を移動できるものであり、例えば、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。

【0027】

＜ル＞セパレータ

セパレータ42は、正負極電極構造間の電氣的接触を防止しイオンが通過できるものであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの多孔質材料が使用できる。

【0028】

以下、電極構造の製造方法を説明する。

【0029】

＜イ＞導電材結合電極活物質の製造装置

導電材結合電極活物質141の製造装置5の一例を図3に示す。図3は、H型製造装置（縦型回転式）である。この製造装置は、電極活物質粉末51を入れる電極活物質用供給容器511、及び導電材粉末52を入れる導電材用供給容器521を備えている。各容器511、521には定量切り出しブレード512、522を備え、モータなどの駆動装置513、523で駆動される。また、各容器511、521には呼吸器514、524が備えられ、気圧の調整が行われる。各容器511、521は蓋515、525で密封することができる。各容器511、521は、処理容器に投入通路516、526で接続している。処理容器53には、モータなどの駆動装置533で回転するコア531と、コア531の周囲に攪拌ブレード532が取り付けられている。また、処理容器53には、鋼製、ステンレス製など多数の硬球534が収納してある。硬球534は、鋼球、ステンレス球、セラミック球、テフロン（R）ライニング球などを使用できる。コア531の回転は、低速から例えば毎分数千回の高速回転まで可能である。処理容器53は、蓋535で密封でき、呼吸器536が供えられている。処理容器53は、排出通路537と接続されている。排出通路537は、開閉装置538で開閉される。排出通路537は、処理済容器539まで設置されている。

【0030】

＜ロ＞導電材結合電極活物質の製造装置の使用方法

H型製造装置の場合、電極活物質51の粉体を電極活物質用容器511に収納

し、また、導電材 52 の粉体を導電材用容器 521 に収納する。これら粉体は、各容器 511、521 の定量切り出しブレード 512、522 を駆動装置 513、523 により駆動して適量取り出され、投入通路 516、526 を通して処理容器 53 に投入される。この際、呼吸器 514、524 により各容器 511、521 内の圧力は調整される。処理容器 53 の駆動装置 533 がコア 531 を駆動することにより、電極活物質と導電材は、処理容器 53 においてブレード 532 によって硬球 534 と攪拌され、硬球 534 などにより電極活物質と導電材間に衝撃力が付与され、導電材が電極活物質の表面に結合し、導電材結合電極活物質 141 が得られる。処理された粉体、導電材結合電極活物質 141 は、開閉装置 538 により排出通路 537 を開閉し、処理済容器 539 に排出される。

【0031】

<ハ>凹部を有する集電材の製造

集電材 3 に凹部 32 を形成する 1 つの方法として、液体ホーニング処理がある。この方法は、研磨材、水などの液体、酸化防止剤などを混ぜた混合物を圧縮空気によりノズルから集電材 3 の箔表面に均等に吹き付ける。処理後、直ぐに洗浄し、温風を吹き付けて洗浄液を乾燥させる。これによる表面粗さは、中心線平均粗さとして、 $Ra = 0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 程度とする。

【0032】

<ニ>電極構造の製造

図 1 (A) の電極構造 1 の製造は、先ず、電極活物質 14 (例： $LiCoO_2$ 平均粒径 $3 \sim 5 \mu$) と導電助剤 22 とバインダ (例：PVDF) との混合物に溶剤 (例：NMP) を添加して液状化、即ちペースト状にして電極層用混合物を製造する。この電極層用混合物を集電材 3 の面に塗布するために、例えば図 4 に示すように、巻出部 51 から集電材 3 を巻き出し、塗布装置 6 や乾燥装置 7 を通し、巻取部 52 で巻き取る。塗布装置 6 では、電極層用混合物を入れてあり、巻取部 52 で集電材 3 を巻き取ることにより、ドクターブレードコーターヘッド 62 で混合物 61 を集電材 3 に塗布する。混合物 61 が塗布された集電体 3 は、乾燥

装置7に入り、塗布された混合物61は温風ノズル71にあたり、溶剤が蒸発し、乾燥する。塗布層を徐々に温め、溶剤を徐々に蒸発させると良い。なお、乾燥装置7は、詳しくは、本出願人が既に特許出願している明細書に記載されている(WO 01/22506 A1参照)。

【0033】

乾燥した塗布層を有する電極構造1は、例えば図5に示すように、押圧装置8で押圧される。この押圧の際、常温で押圧する場合(常温プレス)と、加熱して押圧する場合(ホットプレス)がある。加熱して押圧する場合、加熱部81で例えば80℃～130℃程度で加熱する。押圧部83は、当社のスーパープレス(小径ロール:直径15cmと、大径ロール:直径25cmの対のワークロール84)を有し、300kg/cm～1000kg/cmが望ましい。なお、小径のワークロール84と大径のワークロール84の代わりに、小径ロールと小径ロールとの対を利用しても良い。なお、押圧装置7のスーパープレスは、ワークロール84の径を小さくし、電極構造などの被押圧材との接触面積を小さくし、大きな押圧力(回転による圧力であるので転圧力)を付与できるように構成してある。その代わり、太いバックアップロール85でワークロール84の撓みを防止している。詳しくは、本出願人が既に特許出願している明細書に記載されている(特願2001-222992号公報、特願2001-345095号公報参照)。

【0034】

<ホ>集電構造の製造

図1(B)の集電層21の製造は、導電助剤23とバインダ(例:PVPDF)との混合物に溶剤(例:NMP)を添加して液状化、即ちペースト状にし、集電構造用混合物を製造する。この集電構造用混合物を集電材3に塗布し、集電材3の表面に集電層21を形成する。この製造は、図1(A)の電極層の形成と同様に行うことができる。

【0035】

図1(B)の集電層21の製造において、アンカー物質15を加えても良い。

この場合、押圧装置 7 で強く押圧する。アルミニウムの酸化膜 31 の場合、通常自然に発生し、厚さは $0.01\ \mu\text{m}$ 程度と考えられ、押圧力によりアンカー物質 15 は酸化皮膜 31 を通過して金属内に食い込むと考えられる。集電層 21 を押す押圧力は、集電材 3 の硬度に依存するが、集電材 3 が硬いアルミニウム箔の場合、当社のスーパープレス（小径ロール：直径 15 cm と大径ロール：直径 25 cm の対のワークロール）では、 $500\ \text{kg}/\text{cm} \sim 1500\ \text{kg}/\text{cm}$ が望ましい。特に $700\ \text{kg}/\text{cm} \sim 1500\ \text{kg}/\text{cm}$ が更に好ましい。

【0036】

図 1 (C) の集電層の製造の場合、集電材 3 に近い第 1 層として、導電助剤 23 とバインダからなる層を薄く付着する。次に、第 1 層の上にアンカー物質 15 と導電助剤 23 とバインダとからなる第 2 層を付着してアンカー層 22 とし、アンカー物質 15 を集電層 21 又は集電材 3 に食い込ませる。図 1 (B) ～図 1 (C) の電極構造 1 は、集電層の上に、図 1 (A) の電極層の形成と同様に行うことが出来る。

【0037】

<ヘ>電池又はキャパシタの製造

電池又はキャパシタの正電極構造 12 及び負電極構造 13 を製造し、図 2 のように電極構造間にセパレータ 42 を配置し、電解液を注入して、電池又はキャパシタを製造する。電解液や電極構造間に流れる電流により、集電材 3 の表面に不働態皮膜が形成する。集電材の表面に不働態皮膜が成長し、導電助剤と接することにより、不働態皮膜に点欠陥が生じ、導電性が高まると考えられる。

【0038】

以下、リチウム二次電池の実施例を説明する。

【0039】

<イ>導電材結合電極活物質

導電材結合電極活物質は、正極活物質と導電材である導電助剤を用いて、導電材結合電極活物質の製造装置を用いて製造する。電極活物質の粉体は、マンガ

酸リチウム LiMn_2O_4 (LM-9、日揮化学社製) を使用し、導電材は、ケッチンブラック (ケッチンブラック EC、ケッチンブラックインターナショナル社製) KB を使用した。 LiMn_2O_4 と KB は、82.22% 対 17.78% の割合 (重量比) で、導電材結合電極活物質の製造装置に投入し、約4時間処理を行った。

【0040】

<ロ>顕微鏡写真

原料となるマンガン酸リチウム LiMn_2O_4 の粉体の電子顕微鏡写真 (SEM) を図6に示す。この電子顕微鏡写真は倍率が1万倍であり、大きさを示すために $1\mu\text{m}$ の線分が写真に示されている。図6は、マンガン酸リチウムの1つの粒子の一部を示しており、1つの粒子は、多数の小さな結晶が結合した形状を有している。結合している各小さな結晶の表面は、きれいな平面を示している。結合している各小さな結晶の角部は、各平面が交差しており、鮮明である。

【0041】

処理した導電材結合電極活物質 141 の粉体の電子顕微鏡写真 (SEM) を図7に示す。この電子顕微鏡写真は倍率が2万倍であり、大きさを示すために $1\mu\text{m}$ の線分が写真に示されている。図4は、マンガン酸リチウムの表面はヒゲ状等の状態であり、処理前の表面状態とは異なっている。マンガン酸リチウムが欠損して小さくなった表面に無数のヒゲ状等の導電材が結合していると考えられる。なお、ヒゲ状等の導電材がバインダを使用することなく、マンガン酸リチウムに結合する理由は、未だ解明されていない。例えば、導電材結合電極活物質 141 を電極構造に使用した場合、このヒゲ状等の導電材により電極活物質と電極活物質との間の導電性が高まり、また、電極活物質の表面は、イオンの出入に対して被覆されていないので、電極活物質としての特性や機能を十分に引き出すことができる。

【0042】

<ハ>正電極構造

正電極構造は、アルミ箔に導電材結合電極活物質 141 とバインダと溶媒の混合物を塗布して形成された。集電材は、アルミ箔（昭和電工社製、中心線平均粗さ： $Ra = 0.623 \mu m$ ）を使用した。バインダは、PVDF（呉羽化学社製）を使用した。電極層の成分の割合は、 $LiMn_2O_4$ 71.20 重量%、KB 15.40 重量%、PVDF 13.40 重量%とし、この材料にNMP（Nメチル2ピロリドン）を固形分約 50% になるように追加した。この混合物をミキサーで攪拌する。攪拌後、スラリーをアルミ箔にドクターブレード法にて、10 数ミクロンの厚さで塗布する。その後、温度 100℃ 前後の温風でNMPを除去するように乾燥処理する。乾燥後、押圧装置で圧延処理する。電極層の密度は、 $0.1445 g/cm^3$ であった。

【0043】

＜ニ＞リチウム二次電池

リチウム二次電池は、図 8 に示すようなピーカーの容器 91 を使用したピーカー電池 9 とする。正極 92 は、導電材結合電極活物質 141 を使用した正電極構造であり、その面積は、 $0.4 cm^2$ 程度である。対極 93 は、Pt 金属を使用した。正極と対極の間隔は 1 cm とした。参照極 94 は、Ag を使用した。電解液 95 は、1M の $LiPF_6 / PC + DME$ (50:50) (水分 59.9 ppm) を用いた。

【0044】

＜ホ＞リチウム二次電池の充放電曲線

リチウム二次電池を 0.2 mA で充放電した時の時間と電圧の曲線を一例として図 9 (A) に示す。このグラフは、45.0 秒間でカットオフ電圧 4.4 V まで充電され、次の 45.0 秒間で放電することを示している。この曲線から充電容量は 90 mA s となり、放電容量は 90 mA s となった。

【0045】

また、リチウム二次電池を 26 mA で充放電した時の時間と電圧の曲線を一例として図 9 (B) に示す。このグラフは、17.4 秒間でカットオフ電圧 4.4

Vまで充電され、次の17.6秒間で放電することを示している。この曲線から充電容量は45.24 mAsとなり、放電容量は45.76 mAsとなった。電解液の抵抗は、充電から放電に切替えた際の電圧差0.65 Vから求め、125 Ω であった。

【0046】

表1は、充放電電流を0.2 mA、0.4 mA、・・・と変えて測定した結果を示したものである。図10は、その中の幾つかについて、電圧と充放電容量（iR補正を行っている）の関係の曲線を示したものである。これらの測定は、23℃の温度で、21サイクル充放電を繰り返して行った。カットオフ電圧は、3.0 V～4.4 Vであった。

【0047】

【表1】

Cレート	充電容量 / mAs	放電容量 / mAs	iRロス / V
8	90	90	0.025
16	86	88.8	0.05
24	85.8	86.76	0.075
32	82.8	83.2	0.1
40	82.1	82.5	0.125
48	78.12	78.72	0.15
56	76.09	76.16	0.175
64	69.76	72	0.2
72	67.23	68.13	0.225
80	63	63.2	0.25
88	59.18	59.62	0.275
96	54.24	52.08	0.3
104	45.24	45.76	0.325

【0048】

この表やグラフから、充電容量に対する放電容量は100%であった。このことは、充電した量が殆ど放電でき、容量ロスがないことを示している。この結果は、104 CのCレートでも同じであった。

【0049】

＜ヘ＞正電極構造のボルタモグラフ

正電極構造のボルタモグラフを図 1 1 に示す。電位掃引速度が 1 mV/s の場合、正極の電位で掃引すると、電圧 0.96 V 付近と 1.1 V 付近にマンガン酸リチウム特有のダブルピーク、また、反転して負極の電位で掃引すると、 1.0 V 付近と、 0.85 V 付近にダブルピーク（ピーク電流： -0.3 mA 付近）が現れた。

【0050】

【発明の効果】本発明は、次のような効果を得ることができる。

＜イ＞本発明は、電極活物質間の導電性を高めることができる。

＜ロ＞また、本発明は、電極活物質と導電助剤間の導電性を高めることができる。

＜ハ＞また、本発明は、電極活物質と集電材間の導電性を高めることができる。

＜ニ＞また、本発明は、性能の良い電池やキャパシタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】電極構造の説明図

【図 2】電池構造の説明図

【図 3】導電材結合電極活物質の製造装置の説明図

【図 4】塗布装置と乾燥装置の説明図

【図 5】加熱装置と押圧装置の説明図

【図 6】 LiMn_2O_4 の電子顕微鏡写真（SEM）の図

【図 7】導電材結合電極活物質の電子顕微鏡写真（SEM）の図

【図 8】ピーカー電池の説明図

【図 9】リチウム二次電池の充放電測定値のグラフの図

【図 10】リチウム二次電池の充放電容量のグラフの図

【図 11】正電極電極構造のボルタモグラムの図

【符号の説明】

1・・・電極構造

- 1 1 . . 電極層
- 1 2 . . 正電極構造
- 1 3 . . 負電極構造
- 1 4 . . 電極活物質
- 1 4 1 . 導電材結合電極活物質
- 1 5 . . アンカー物質
- 2 . . . 集電構造
- 2 1 . . 集電層
- 2 2 . . アンカー層
- 2 3 . . 導電助剤
- 3 . . . 集電材
- 3 1 . . 酸化皮膜
- 3 2 . . 凹部
- 4 . . . 電池
- 4 1 . . 電解物質
- 4 2 . . セパレータ
- 5 . . . 導電材結合電極活物質の製造装置
- 5 1 . . 電極活物質粉末
- 5 2 . . 導電材粉末
- 5 3 . . 処理容器
- 6 . . . 塗布装置
- 6 1 . . 混合物
- 6 2 . . ドクターブレードコーターヘッド
- 7 . . . 乾燥装置
- 7 1 . . 温風ノズル
- 7 2 . . 排気
- 7 3 . . 巻出部
- 7 4 . . 巻取部
- 7 5 . . 移動ローラー

8 . . . 押圧装置

8 1 . . 加熱部

8 2 . . 加熱器

8 3 . . 押圧部

8 4 . . ワークロール

8 5 . . バックアップロール

8 6 . . 圧力装置

9 . . . ビーカー電池

9 1 . . 容器

9 2 . . 正極

9 3 . . 対極

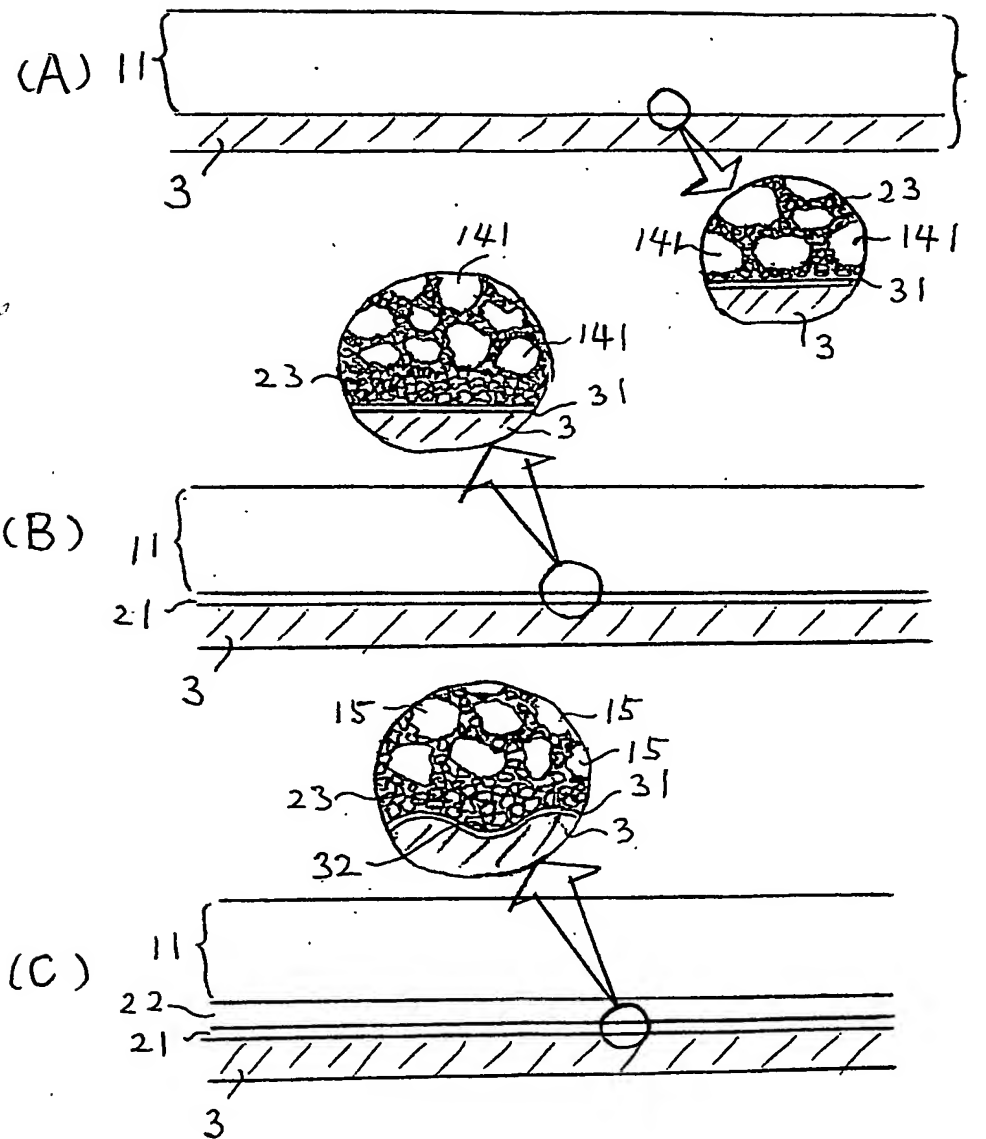
9 4 . . 参照極

9 5 . . 電解液

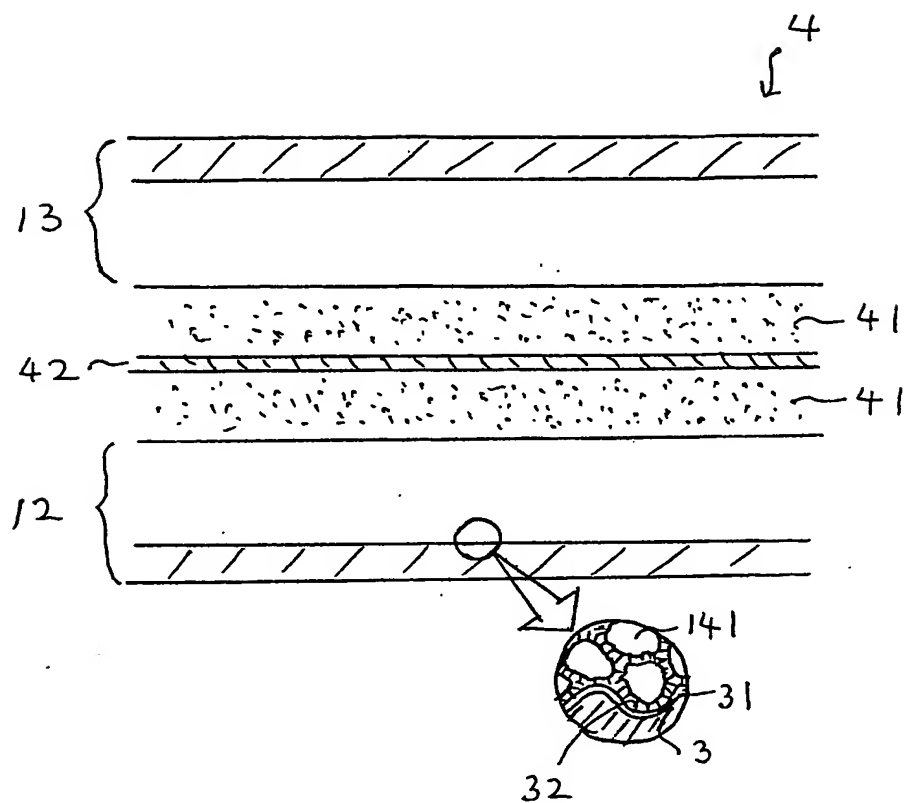
【書類名】

図面

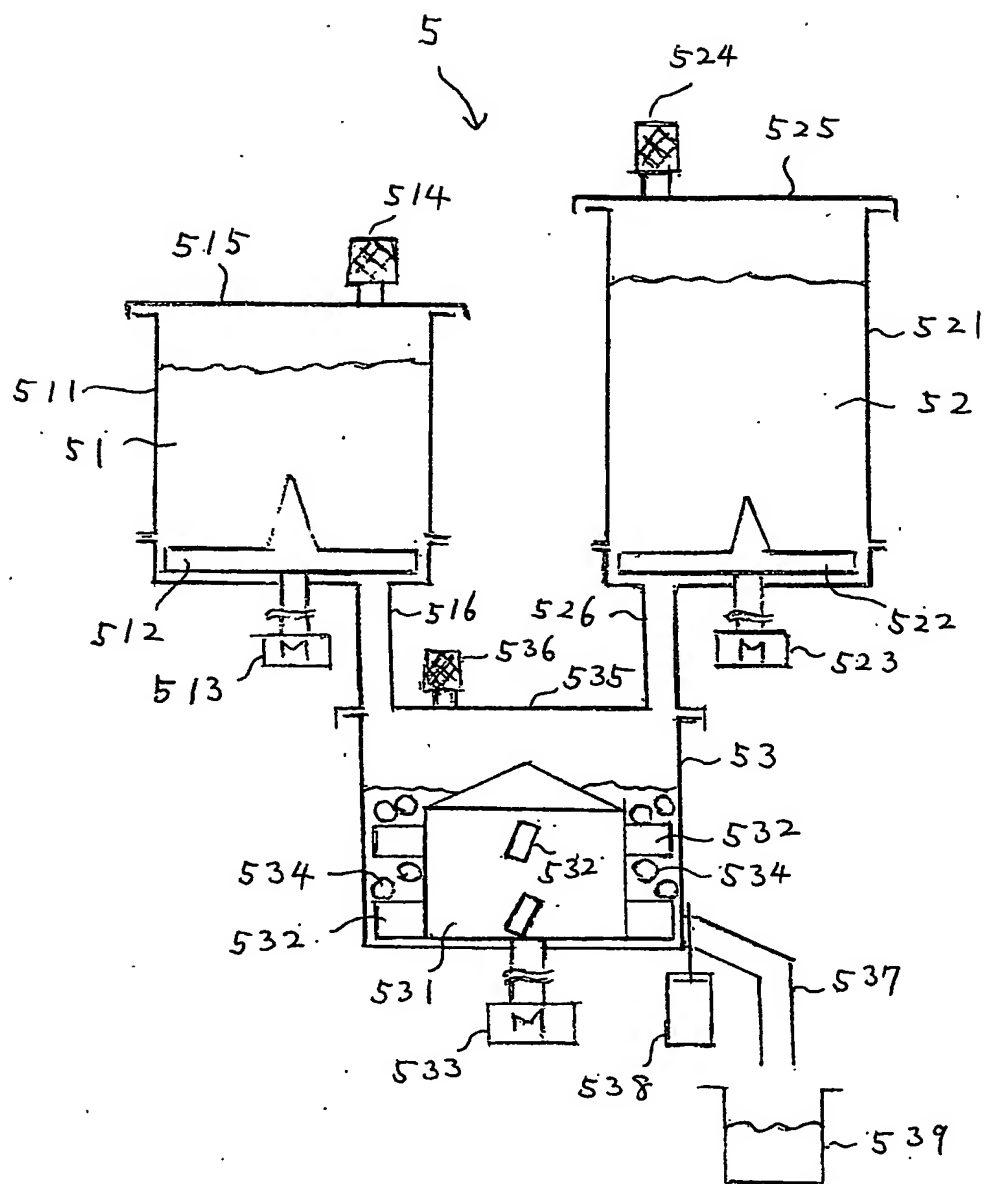
【図1】



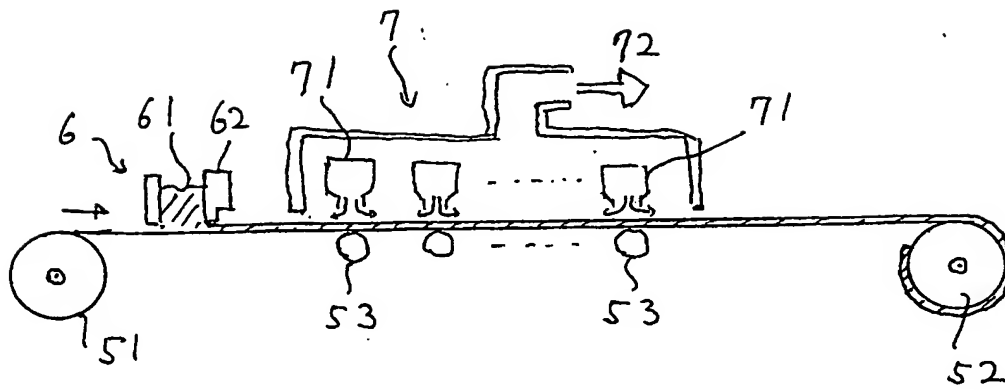
【図2】



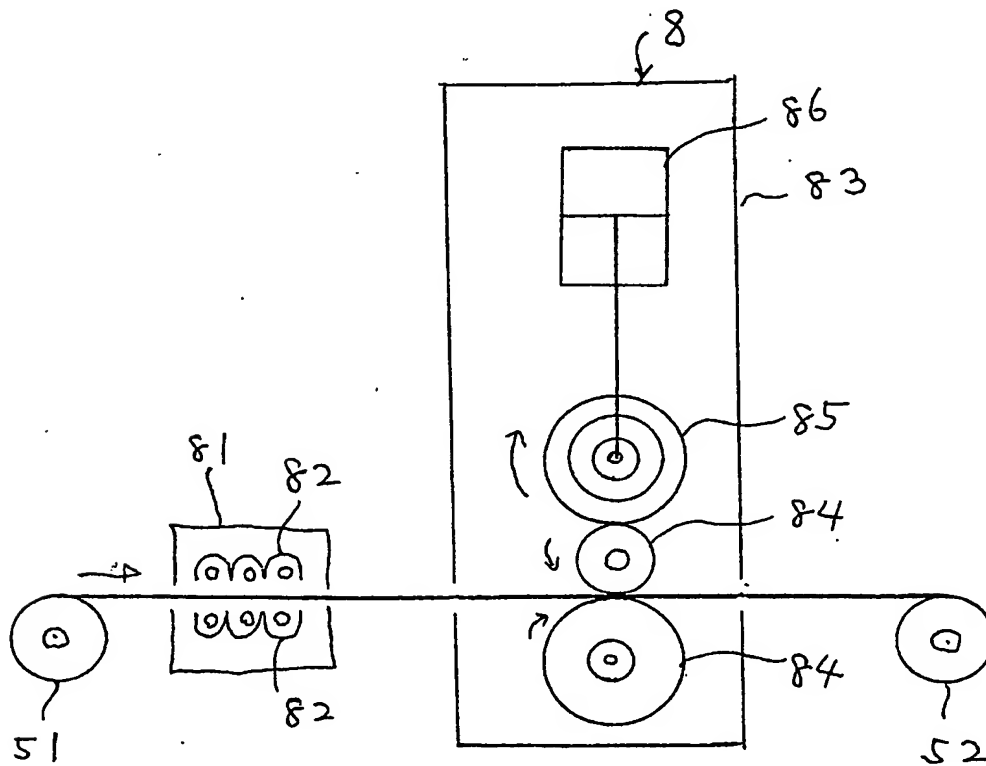
【図3】



【図4】



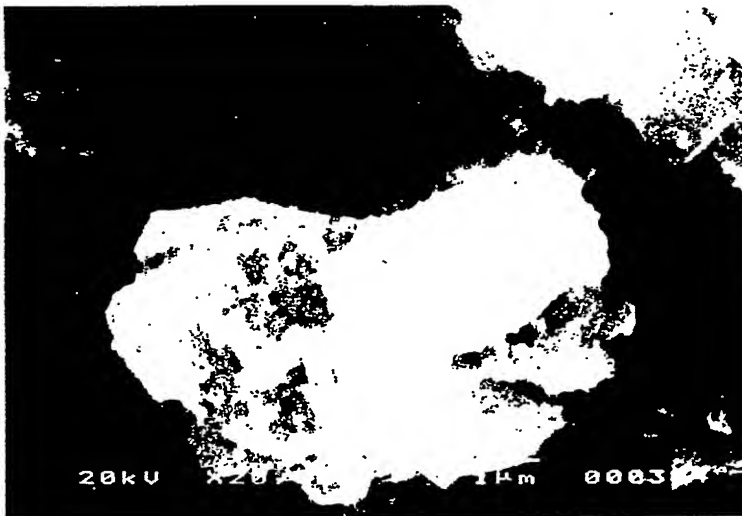
【図5】



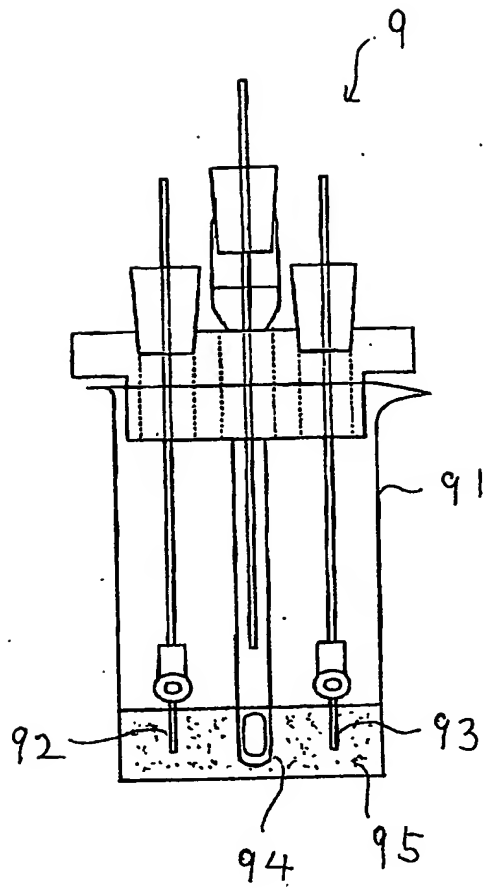
【図6】



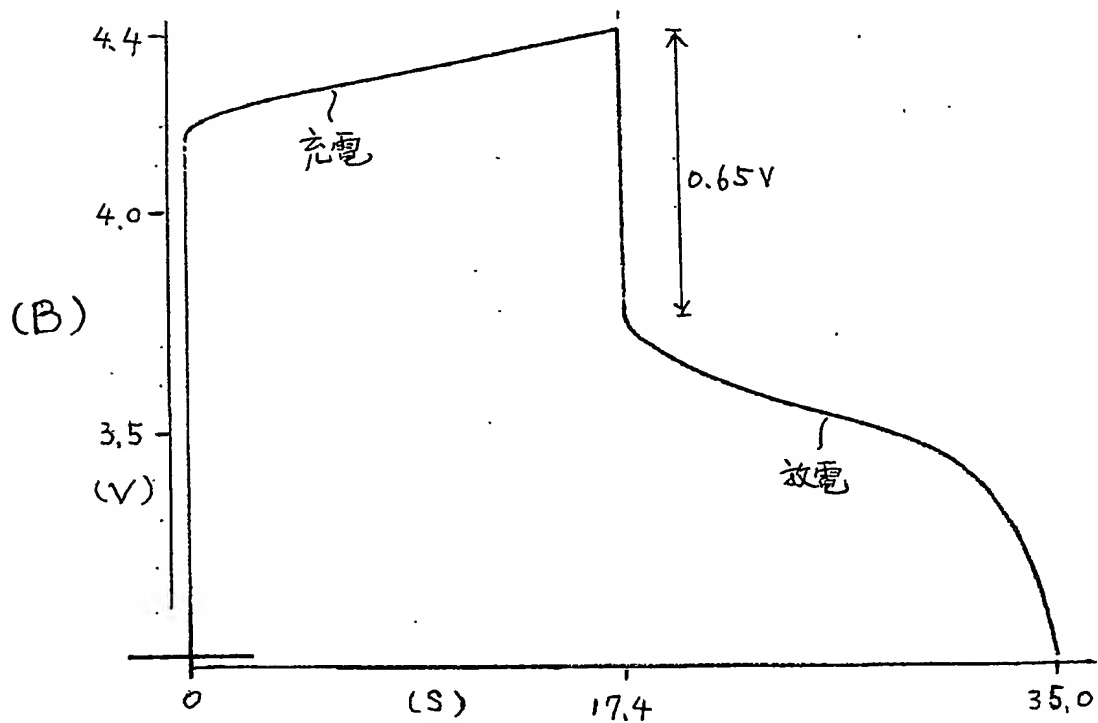
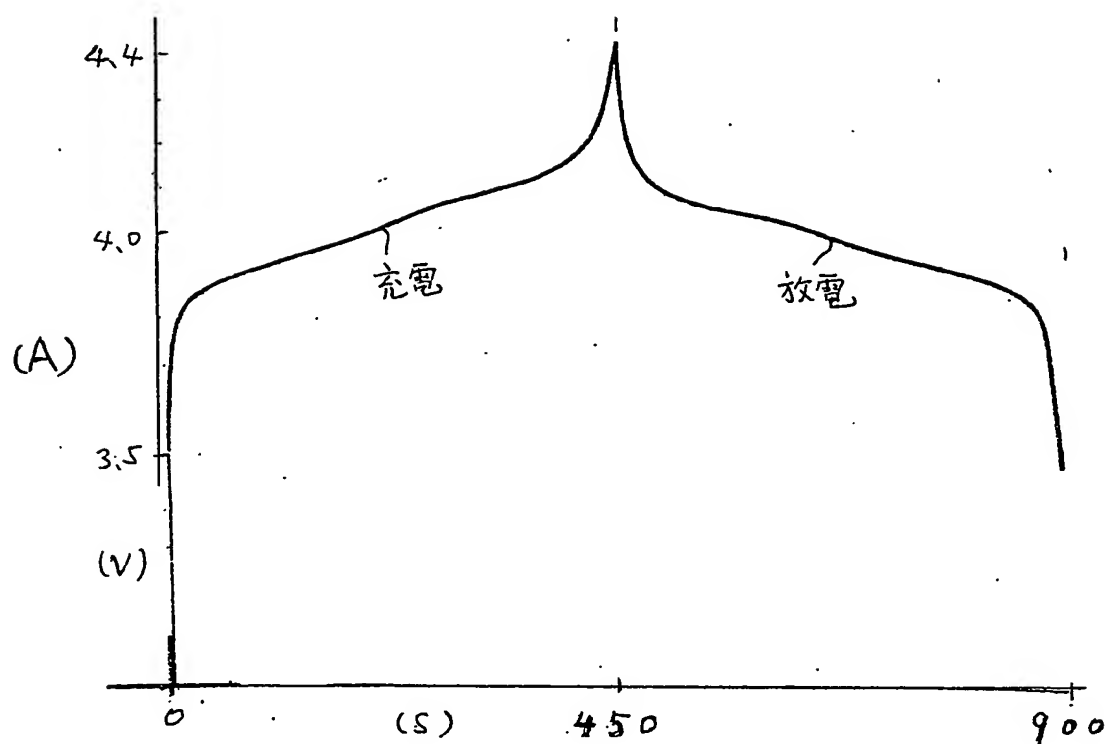
【図7】



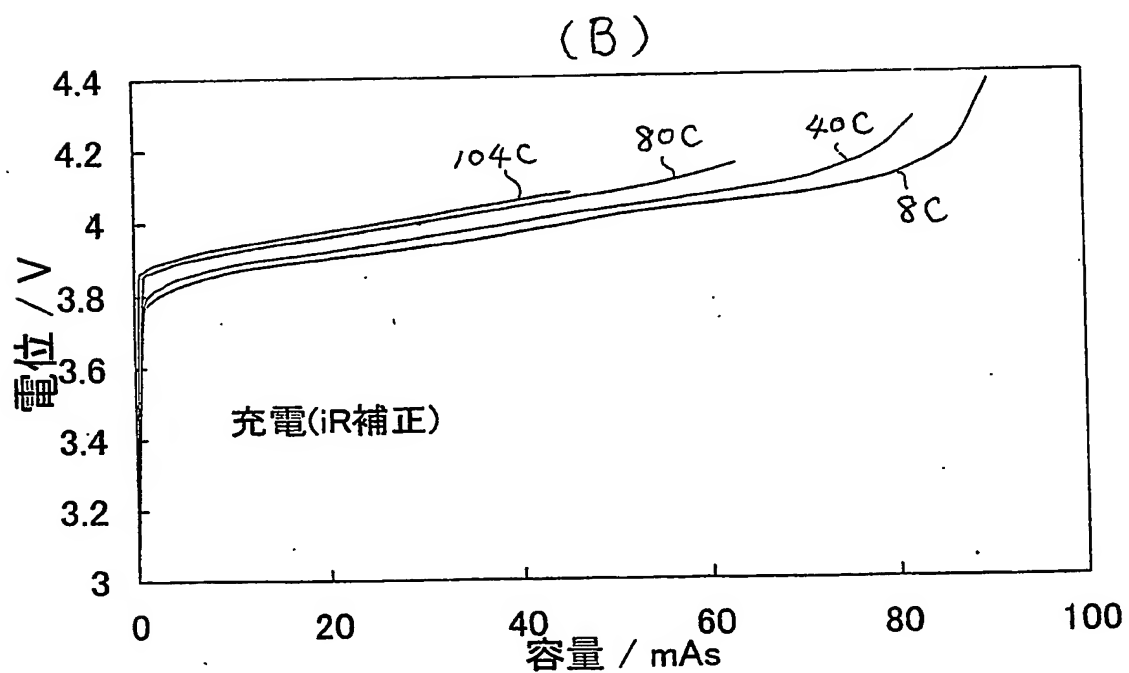
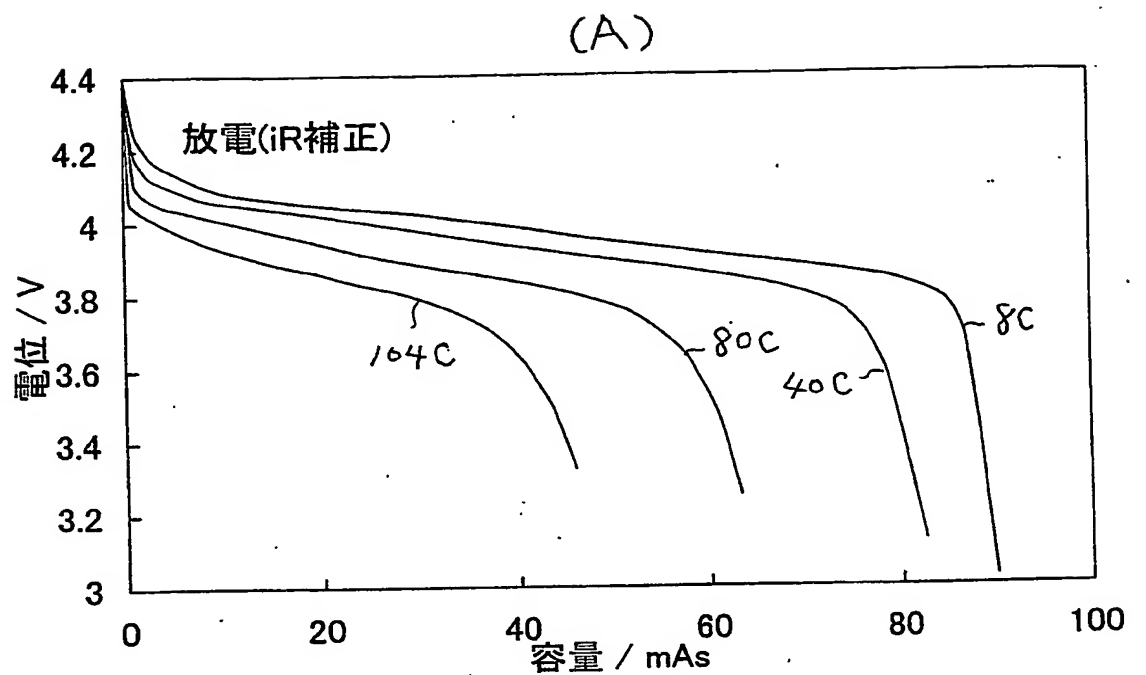
【図8】



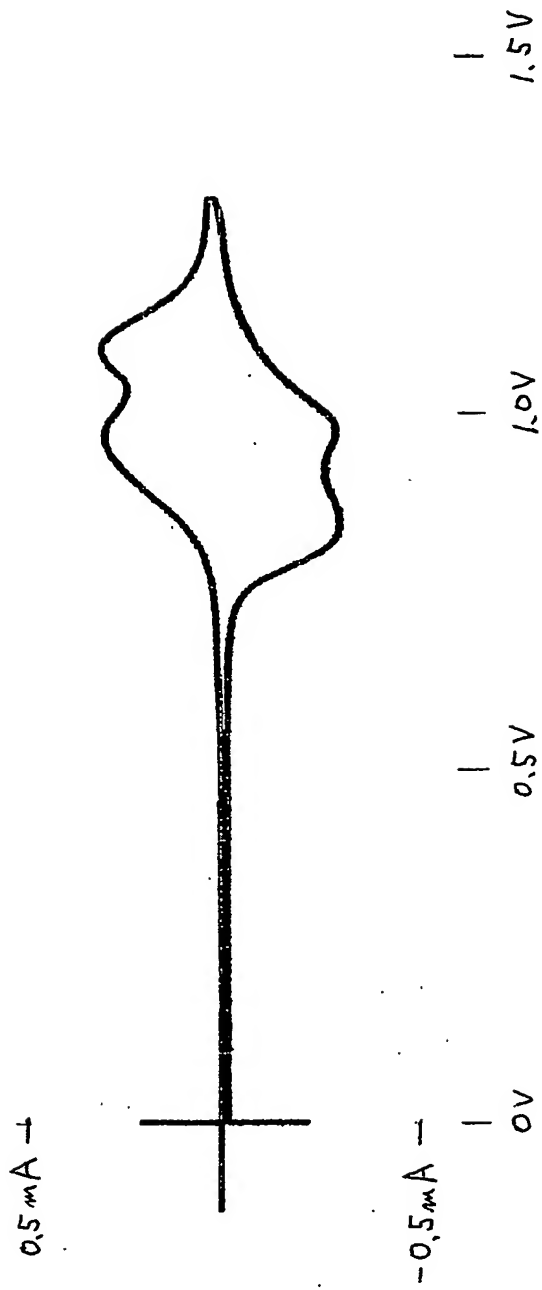
【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極活物質と導電助剤間の電気抵抗を小さくすること。

【解決手段】 電極活物質の周囲に導電助剤を直接密着して得られた導電材結合電極活物質 1 4 1 を用いた、集電構造、電極構造、二次電池、及びキャパシタ。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-167507
受付番号	50200832921
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月 7日
-------	-------------

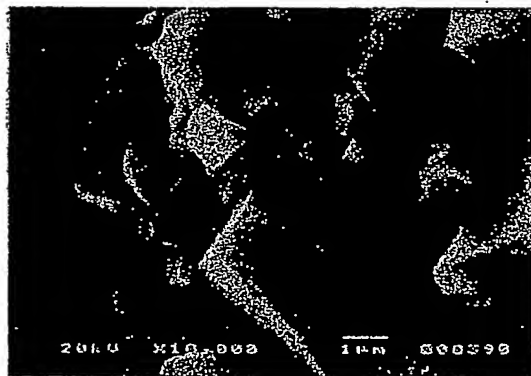
【書類名】 物件提出書
【整理番号】 020-527
【提出日】 平成14年 6月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-167507
【提出者】
 【識別番号】 000000147
 【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100082418
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山口 朔生
【代理人】
 【識別番号】 100099450
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河西 祐一
【代理人】
 【識別番号】 100114867
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 横山 正治

【書類名】 物件提出書
【整理番号】 020-527
【提出日】 平成14年6月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-167507
【提出者】
 【識別番号】 000000147
 【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100082418
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山口 朔生
【代理人】
 【識別番号】 100099450
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河西 祐一
【代理人】
 【識別番号】 100114867
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 横山 正治
【提出する物件】 出願図面、6図の代用写真 1通
 出願図面、7図の代用写真 1通

(B)20201100042

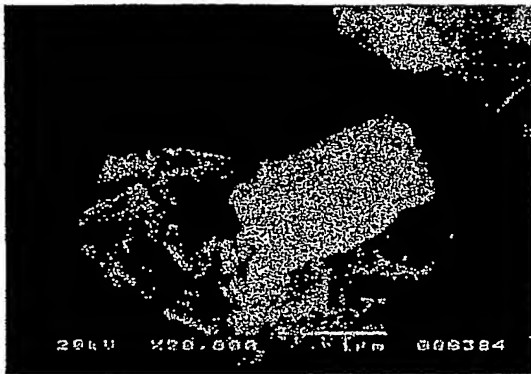


【※6】



(B) 20201100042

【図7】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-167507
受付番号	20201100042
書類名	物件提出書
担当官	井筒 セイ子 1354
作成日	平成14年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出者】

【識別番号】 000000147

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100082418

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2-15-10 ニュー山

本ビル3F 山口特許事務所

【氏名又は名称】 山口 朔生

【代理人】

申請人

【識別番号】 100099450

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2-15-10 ニュー山

本ビル3F 山口特許事務所

【氏名又は名称】 河西 祐一

【代理人】

申請人

【識別番号】 100114867

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2-15-10 ニュー山

本ビル3F 山口特許事務所

【氏名又は名称】 横山 正治

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 出願図面、6図の代用写真 1

出願図面、7図の代用写真 1

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 020-527

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-167507

【補正をする者】

【識別番号】 000000147

【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082418

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口朔生

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】 4

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】 5

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】 6

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】 7

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 10

【補正方法】 変更

【補正の内容】 8

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 図面

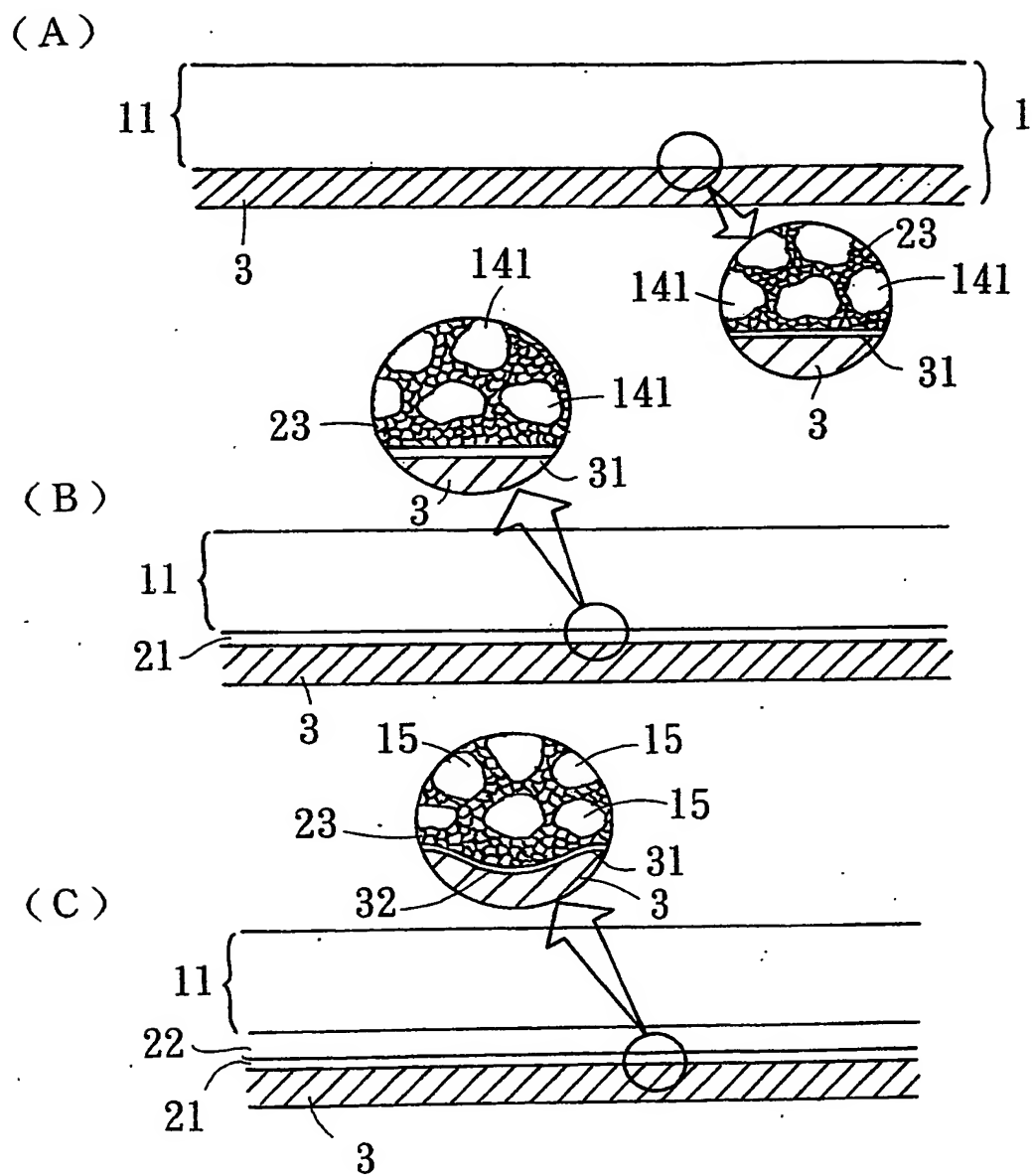
【補正対象項目名】 図 11

【補正方法】 変更

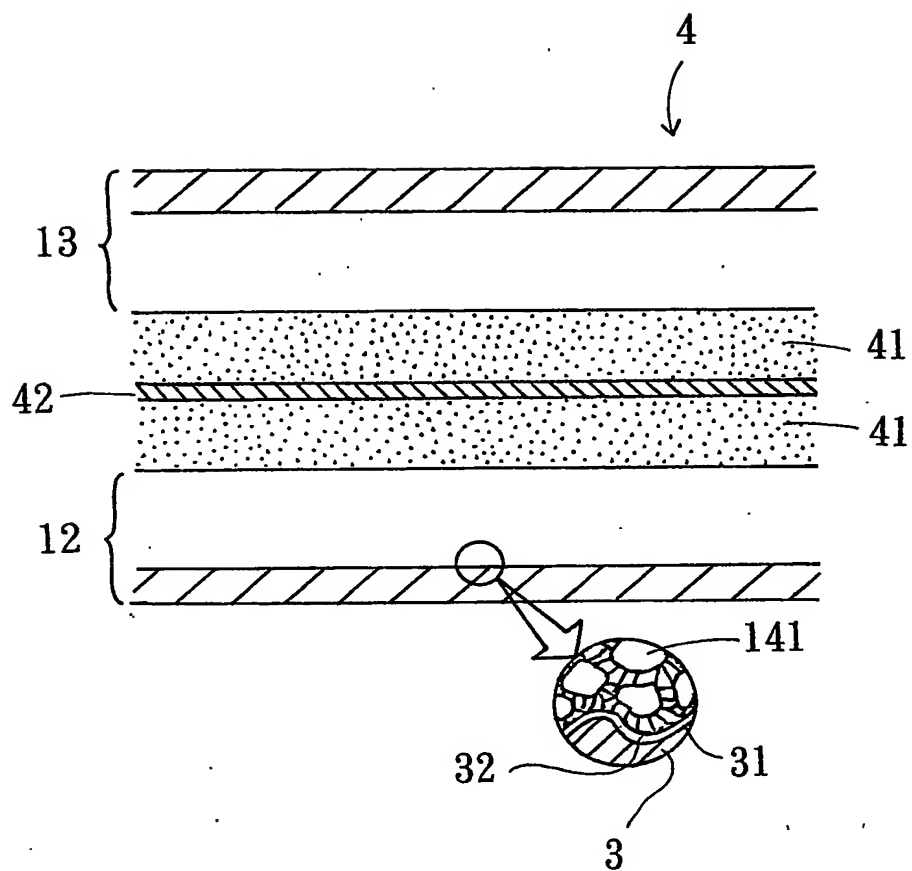
【補正の内容】 9

【プルーフの要否】 要

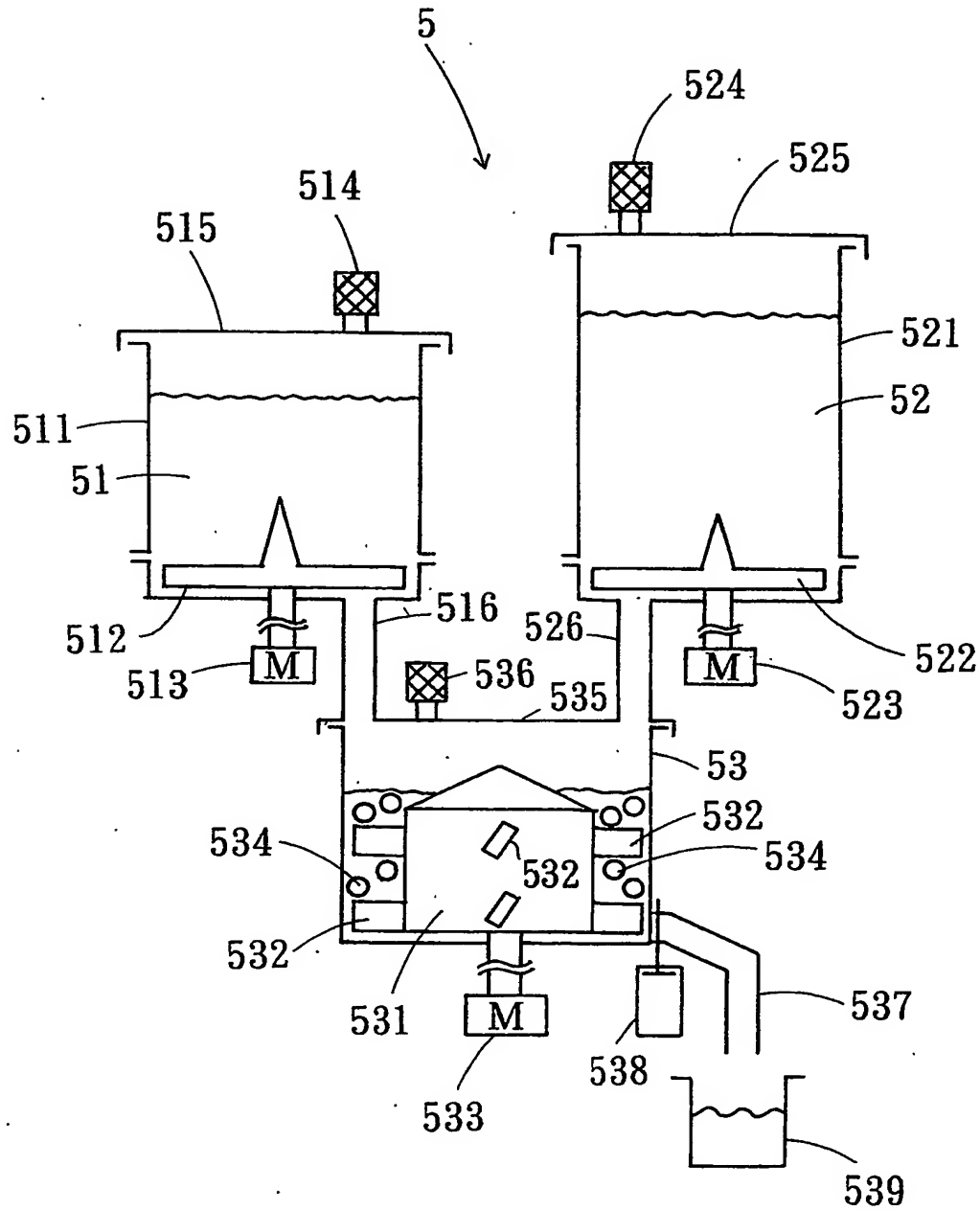
【図 1】



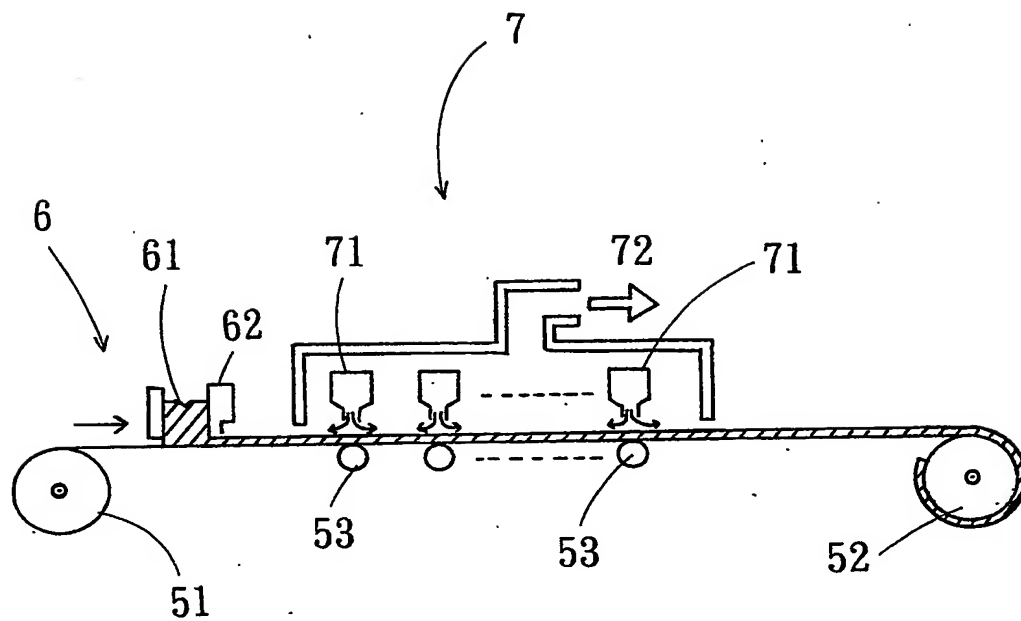
【図2】



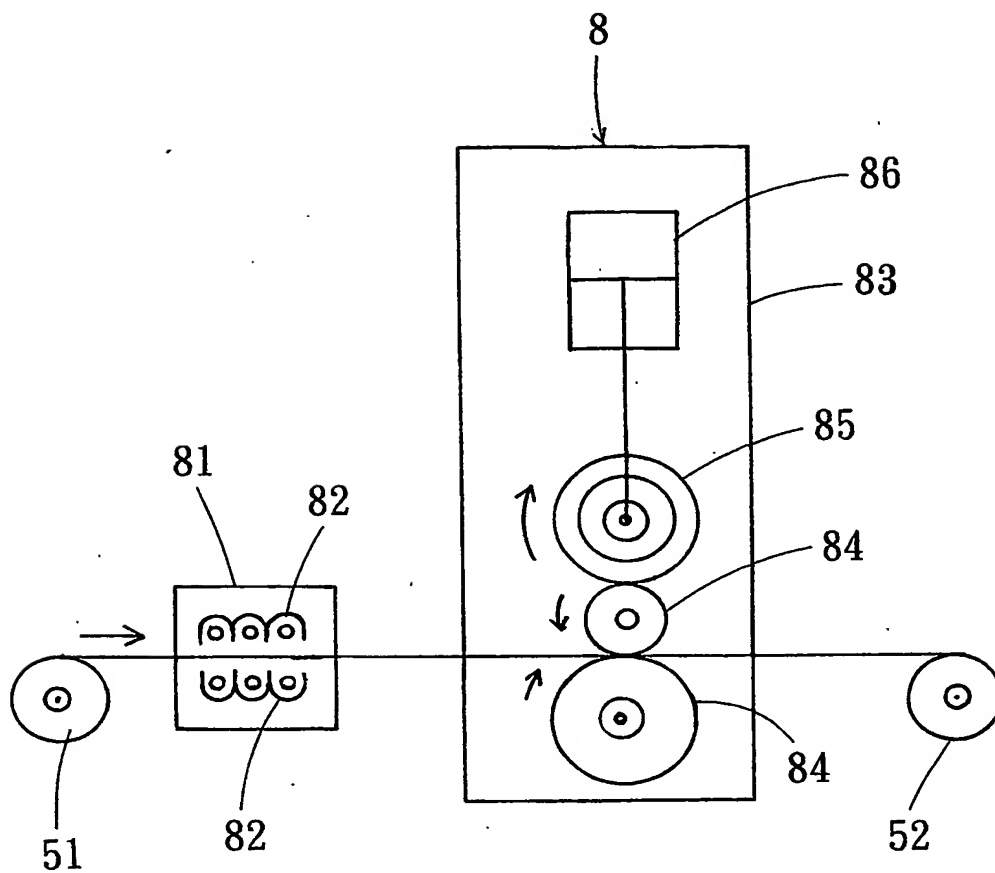
【図 3】



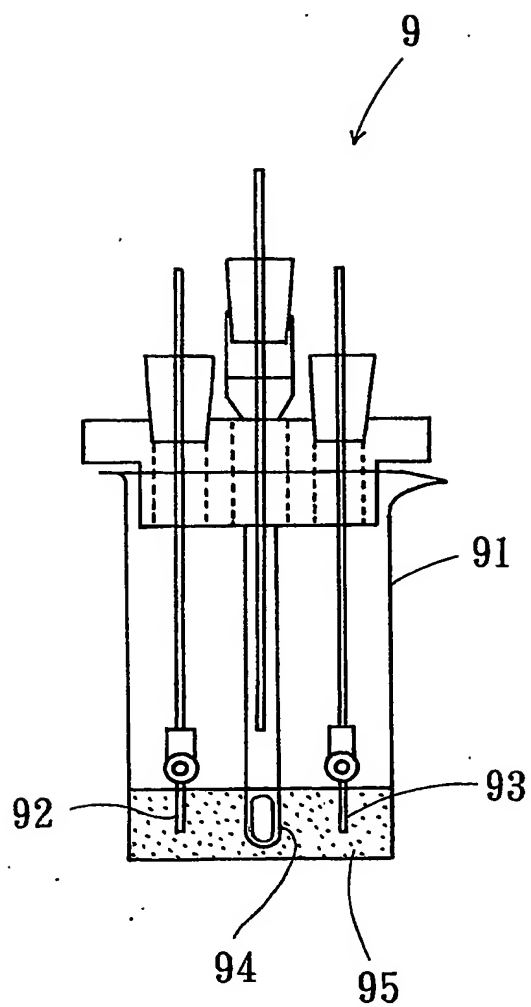
【図4】



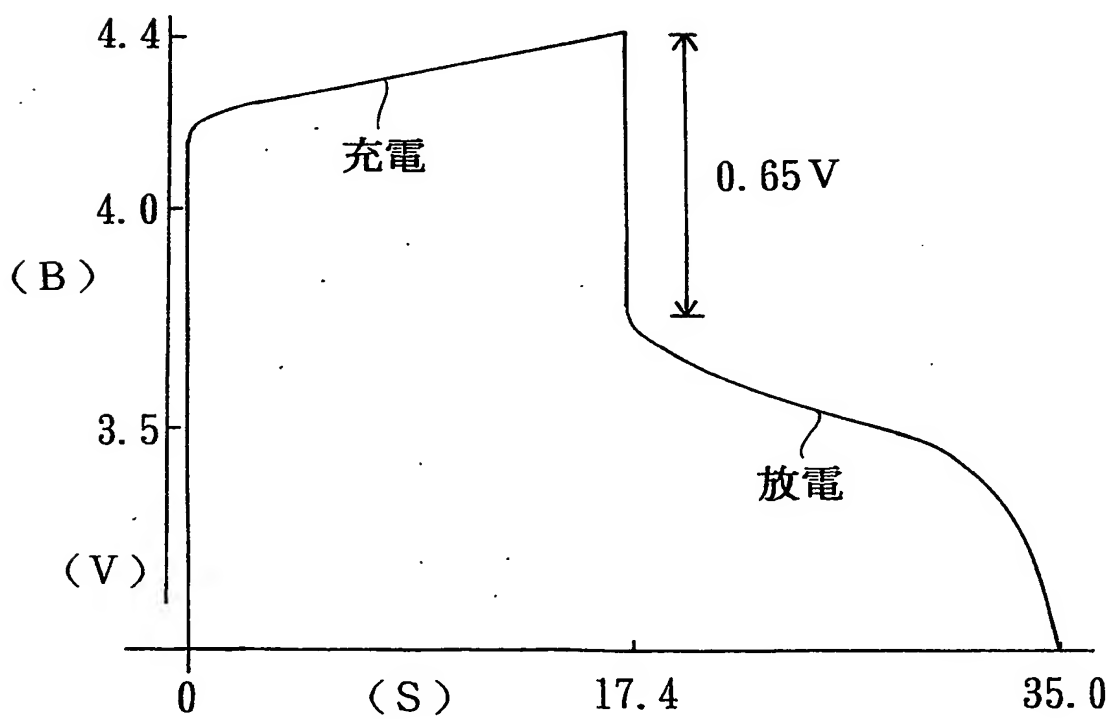
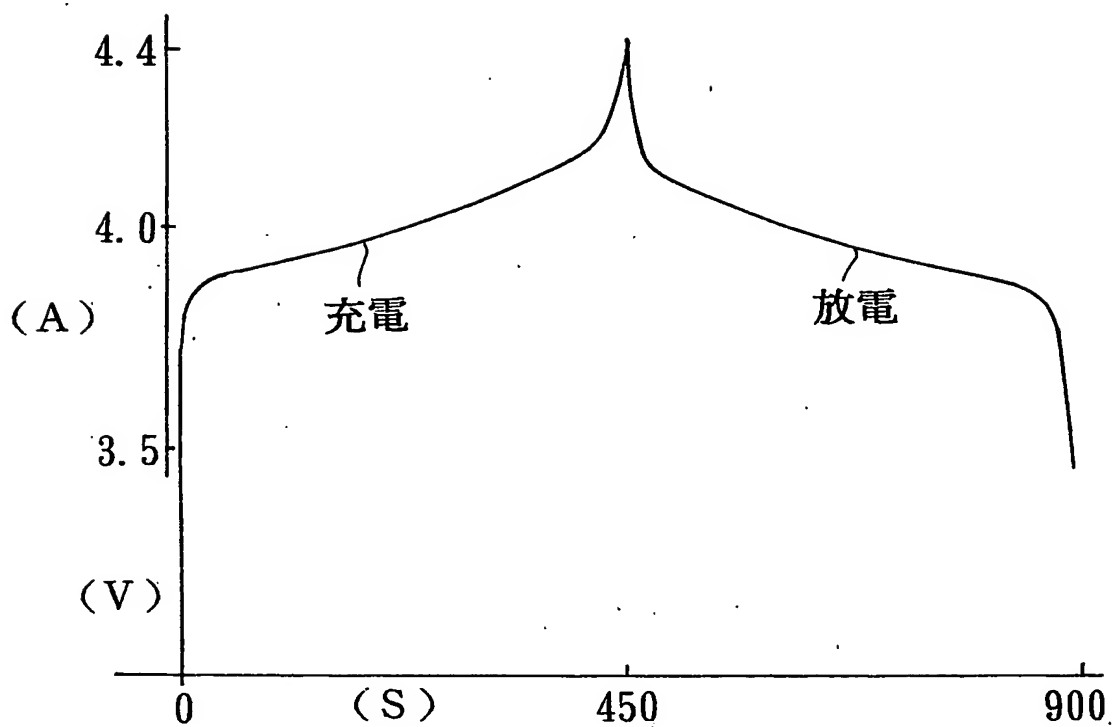
【図 5】



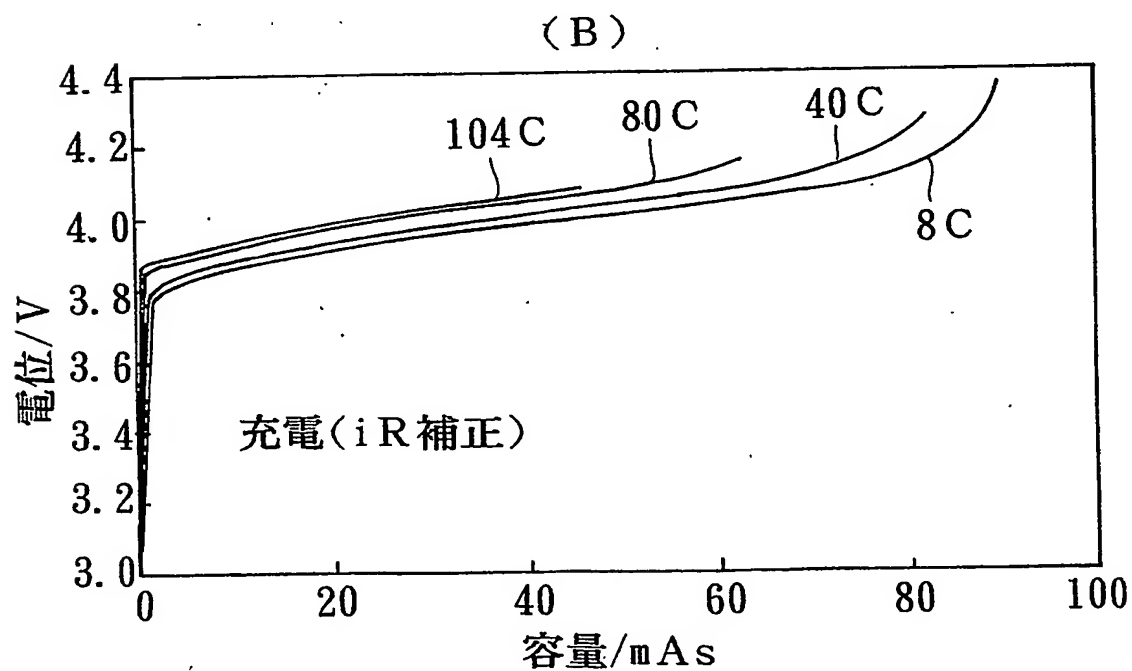
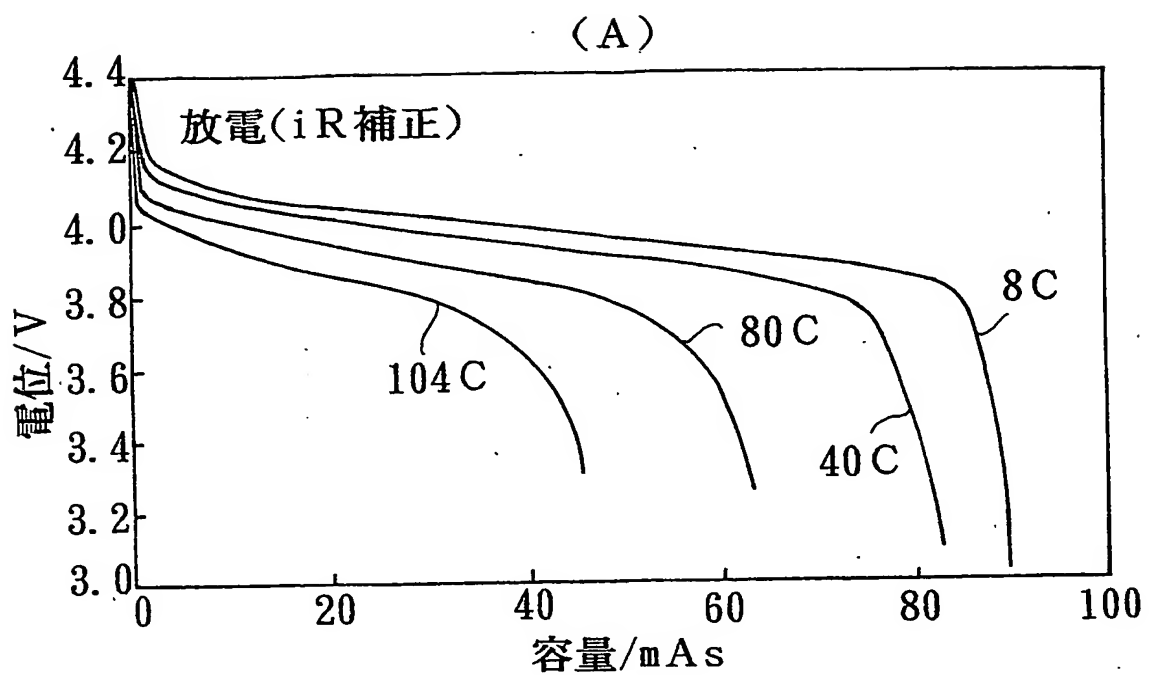
【図 8】



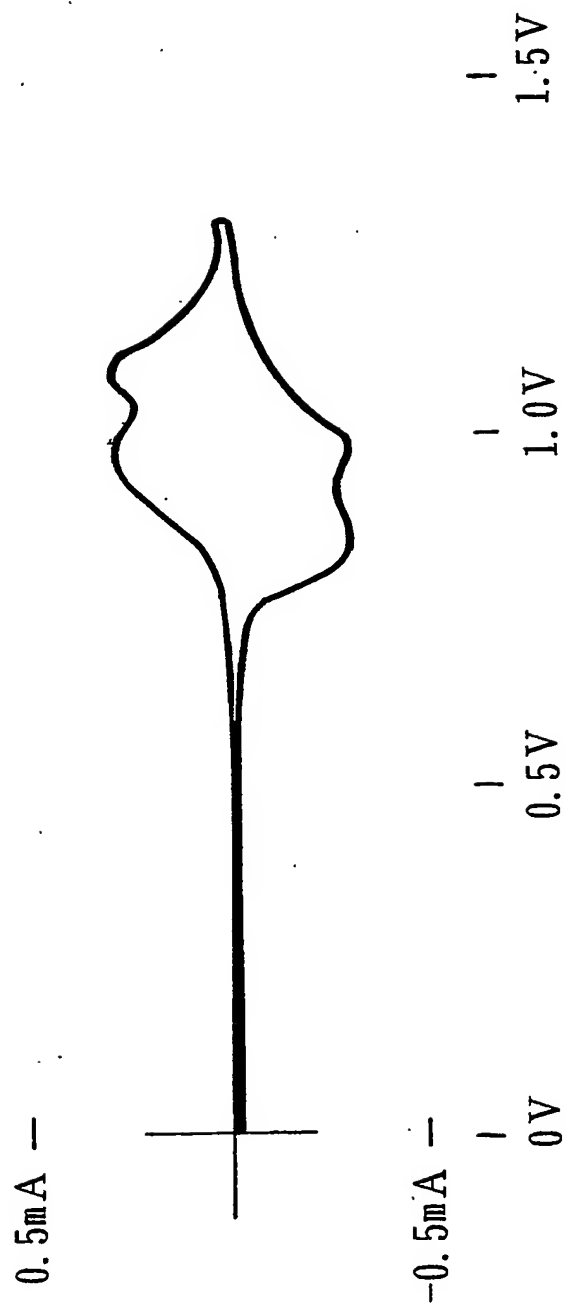
【図 9】



【図10】



【図 11】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-167507
受付番号	50200982938
書類名	手続補正書
担当官	井筒 セイ子 1354
作成日	平成14年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月 4日
【補正をする者】	
【識別番号】	000000147
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号
【氏名又は名称】	伊藤忠商事株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100082418
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町2-15-10 ニュー山 本ビル3F 山口特許事務所
【氏名又は名称】	山口 朔生

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000147]

1. 変更年月日	1990年 8月15日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号
氏 名	伊藤忠商事株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.